

NOVEL XANTHENE COMPOUND

Patent Number: JP60054381
Publication date: 1985-03-28
Inventor(s): TSUJIMOTO MICHIIRO; others:
Applicant(s): MITSUI TOATSU KAGAKU KK
Requested Patent: ☐ JP60054381
Application JP19830161891 19830905
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D311/82
EC Classification:
Equivalents: JP1764303C, JP4058475B

Abstract

NEW MATERIAL:The compound of formula I (R1-R4 are alkyl, aryl or cycloalkyl wherein the aryl may be substituted with halogen or lower alkyl or the alkyl may together form a ring; R5-R10 are H, alkyl/halogen, alkoxy, etc.; the adjacent R's may together form a ring).

EXAMPLE:3-Diethylamino-6-chloro-7-methyl-9-(2-methylphenylcarboxamide)phenylxanthene.

USE:Extremely useful as a chromogen of pressure-sensitive recording paper, heat-sensitive recording paper, etc. It exists as a stable colored substance without causing the cyclization to a fluorane compound, and has extremely excellent stability to water, plasticizer, etc.

PREPARATION:The compound of formula I can be produced by reducing the fluoran compound of formula IV, drying the obtained leuco compound of formula V, treating with a chlorination reagent in an inert solvent, and reacting with an amine.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-54381

⑬ Int.Cl.⁴
C 07 D 311/82

識別記号 庁内整理番号
6640-4C

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 新規キサンテン系化合物

⑯ 特 願 昭58-161891

⑰ 出 願 昭58(1983)9月5日

⑱ 発 明 者 辻 本 道 弘 立川市柏町1丁目10番地8
⑱ 発 明 者 長 谷 川 清 春 鎌倉市台4-5-45
⑱ 発 明 者 赤 堀 宏 行 横須賀市追浜南町2丁目47番地
⑱ 発 明 者 高 木 正 利 相模原市上落2573
⑱ 発 明 者 浅 野 真 横浜市戸塚区飯島町2882
⑱ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

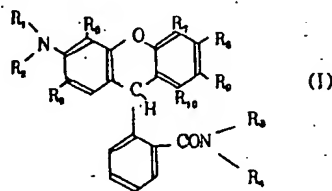
明 細 書

1. 発明の名称

新規キサンテン系化合物

2. 特許請求の範囲

1) 一般式(I)



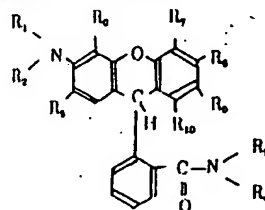
(式中、R₁, R₂, R₃ および R₄ はそれぞれ、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、アリール基はハロゲン原子または低級アルキル基で置換されているもよく、あるいはアルキル基は合体して環を形成してもよい。

R₅ ~ R₁₀ は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アールアミノ基またはO-位に結合したベンゼン環を有する)であらわされる新規キサンテン系化合物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なキサンテン系化合物に関する。

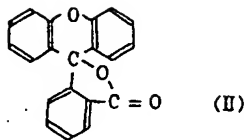
更に詳細には、一般式(I)



(式中、R₁, R₂, R₃ および R₄ はそれぞれ、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、アリール基はハロゲン原子または低級アルキル基で置換されているもよく、あるいはアルキル基は合体して環を形成してもよい。

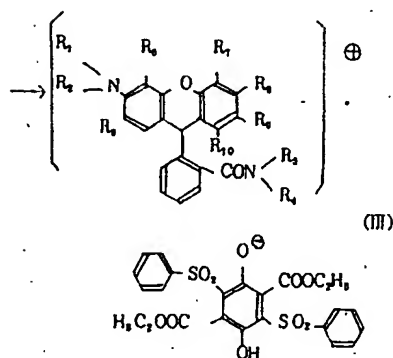
R₅ ~ R₁₀ は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アールアミノ基またはO-位に結合したベンゼン環を有する)であらわされる新規キサンテン系化合物に関する。

従来、一般式(II)



の基本骨格を有するフルオラン類には酸性で各種の色相に発色する種々の化合物が知られ、これらは主として感圧記録紙、感熱記録紙または光発色性記録材料などの記録材料用に有用な化合物として種々検討されている。

しかしながら、このようなフルオラン系化合物と有機または無機の酸性物質との接触による呈色反応は、可逆的平衡反応であつて、平衡を移動させるような物質の存在または条件により容易に脱色がおこり、複写文字の消色などの現象がおこり、発色像の信頼性には大きな問題点が残されており、改善を強く求められていた。感圧記録紙を例にとれば、発色像が水との接触、あるいは、可塑剤、動植物油などの極性溶剤との接触によつて容易に消色し、また温度を上げることによつても可逆的な消色がおこる。

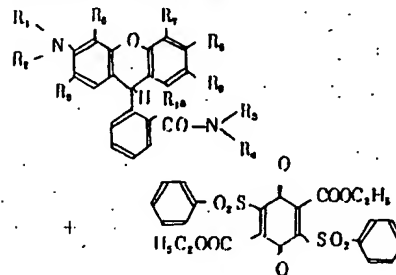


このようにして得られる発色物質(III)は、フェニル基上のカルボキシル基が水素を有しないアミド基によつて置換されているので、もはやフルオラン型に閉環することなく、安定な着色物質として存在し、したがつて、水、動植物油、可塑剤等に対する安定性が極めて優れている。

そのため、本発明の化合物は、支持体上またはマトリックス内で光、熱、または圧力等のエネルギーにより、有色の画像を形成させるような用途、例えば、感圧記録紙、感熱記録紙、フリーラジカル写真を用いた記録紙(例えば、プリント基板用

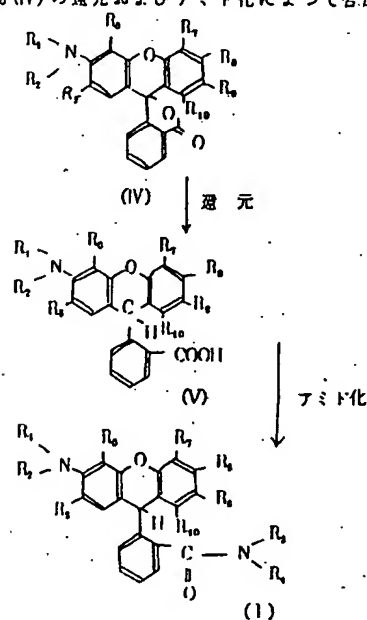
本発明者らは、このような問題点を克服するものとして、特開昭57-107882号、同58-172787号、特願昭57-14273号等で、新規な酸化還元発色系に基づく、記録材料を提案したが、これらの記録材料に用いられる色原体として、本発明の新規キサンテン系化合物は極めて有用である。

すなわち、本発明の新規キサンテン系化合物は、例えば、電子吸取性基で置換されたベンゾキノン誘導体との接触により、次のように推定される非可逆的な呈色反応を生起し、



感光性レジスト)等の色原体として極めて有用である。

本発明の化合物は、次のようにフルオラン化合物(IV)の還元およびアミド化によつて合成される。



フルオラン化合物(IV)の還元は強酸と金属を用いる方法が便利であり、例えば、塩酸と亜鉛末、塩酸と錫、硫酸と鉄粉の組合せなどが用いられるが、亜鉛末-塩酸を用いる方法が最も簡便であり多用される。

得られたロイコ化合物(II)を乾燥し、適当な塩素化試薬、例えば、五塩化リン、三塩化リン、塩化チオニルまたはオキシ塩化リンなどと不活性溶剤中で処理したのち、ついで適当なアミンと反応せしめて目的の化合物(I)を得る。

本発明の、新規なキサンテン系化合物(I)を得るために用いられるフルオラン系化合物(IV)としては、具体的には3,6-ビスジメチルアミノフルオラン、3-ジメチルアミノ-5,6-ベンゾフルオラン、3-ジメチルアミノ-7,8-ベンゾフルオラン、3-ジエチルアミノ-6,7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ツベンジルアミノフルオラン、3-

ジメチルアミノ-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2'-クロルフェニル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルベンジルアミノフルオラン、3-N-ビロリジノ-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-メチル-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-N-エチル-N-ポートリルアミノ-6-メチル-7-アミノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-クロルフェニル)アミノフルオラン、3-N-ビペリジノ-6-メチル-7-(4'-メチルフェニル)アミノフルオラン等の各種の化合物が例示される。

また前記の化合物(II)と反応させるアミン類としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、ジブチルアミン、ピロリジン、ビペリジン、モルホリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-メチルトルイジン、N-メチルキシリジン、N-メチルクロルアニリン、N-メチルアニシジン、ジベンジルアミン、メチ-

- 7 -

ルベンジルアミン、メチルシクロヘキシルアミン、N-シクロヘキシルアニリンまたはジフェニルアミン等アミンがあげられる。

本発明の一般式(I)のキサンテン系化合物は、一般に白色の固体で通常の有機溶剤に可溶な安定な化合物であるが、2,3,5,6-テトラクロロ-1,4-ベンゾキノンのような、水蒸気抜き型酸化剤との接触または、適切なハロゲンラジカル発生剤と紫外線との存在で迅速に呈色する。

以下、本発明を実施例によつて詳細に説明する。実施例中、部とあるのが重量部を示す。

実施例-1

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン 15部を氷酢酸 50部と混合し加熱溶解した。濃塩酸 15部を加え、ついで攪拌下60-70℃にて亜鉛末 10部を少量ずつ 20分間を要して添加すると反応熱を伴いながら内容物は徐々に脱色された。更に攪拌下に5部の濃塩酸を加え 15分間加熱沸とう状態にすると完全に脱色した。内容物を熱ろ過し、更にろ液を少量の氷酢酸

一塩酸(3:1)混合物で洗浄した。ろ液を多量の氷水中に排出すると還元体の3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチル-9-(2'-カルボキシ)フェニルキサンテンが、結晶物として析出し、さらに攪拌して固体の目的物を得た。得られた固体をろ過し、水洗し、ついで熱湯 200部と混合し攪拌下に炭酸ナトリウムで系を弱アルカリ性とし、ろ過、水洗、乾燥した。

この乾燥還元体 10部をキシレン 50部中、五塩化リン 5部と混合し 30分間混合煮沸し、ついでモノメチルアニリン 5部を加えて約2時間加熱還流下に反応させた。更に無水炭酸ナトリウム 10部を加え注意深く水を加えて内容物を中和した。内容物がアルカリ性であることを確認し、キシレンおよび過剰のモノメチルアニリンを水蒸気蒸留により除去する。生成物をろ過、乾燥し、キシレンで抽出し、キシレン液を濃縮し、白濁するまでリグロインを加え、0℃以下に保存すると、白色結晶が析出した。結晶をろ過し、キシレン-リグロインから再結して3-ジエチルアミノ-6-ク

- 8 -

ロロ-7-メチル-9-(2-メチルフェニルカルボキサミド)フェニルキサンテンの白色結晶を50%の収率で得た。融点115~117℃。

元素分析値は次の通りであつた。

	C	H	N	Cl
計算値	74.61	6.27	5.61	7.10
実測値	75.23	5.62	5.48	7.69


実施例-2

実施例-1と同様にして3-ジブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニル)アミノフルオランを実施例-1と同様に還元アミド化して融点182-183℃の白色結晶を得た。

得られた化合物の元素分析値は次の通りであつた。

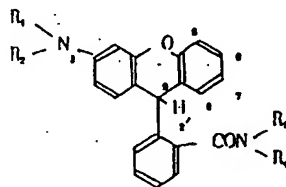
	C	H	N	Cl
計算値	76.44	6.57	6.52	5.50
実測値	76.23	6.31	6.49	5.63

この物質の核磁気共鳴スペクトルは3.5ppmに

構造のメチル基の3'原子分の水素、また5.3ppmにキサンテン核の-CH基の1原子分の水素、0.8-3.3ppmにn-ブチル基の18原子分の水素の吸収スペクトルが確認された。さらに、この物質の質量スペクトルによれば $m/z=643$ に親イオンピーク(C^{18} , Cl^{35} 同位体の分子量)また $m/z=536$ にHN-の離脱したピークが認められた。

実施例3-14
















下記、表-1の化合物が実施例-1, 2と同様にして合成され、その元素分析値はいずれも計算値とよく一致した。



-11-

-12-

第 1 表

実施例	構 造 (置換基)					融 点	発色物色相
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	その他		
3	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-N(C ₂ H ₅) ₂	115-117	赤 紫
4	↑	↑	-CH ₂ - 	-CH ₂ - 	↑	112-114	↑
5	↑	↑	-CH ₃	- 	↑	136.5-138	↑
6	↑	↑	- 	- 	↑	188.5-190	↑
7	↑	↑	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	7,8- 	108-110	橙
8	↑	↑	- 	- 	6-C ₂ H ₅ 7-Cl	159-161	赤
9	↑	↑	-CH ₃	↑	7-NH-C ₂ H ₅ - 	108-110	深 緑
10	↑	↑	↑	↑	7-N(CH ₂ - ) ₂	83-85	緑
11	↑	↑	↑	↑	6-CH ₃ 7-NH- 	176-178	深 緑
12	↑	↑	C ₂ H ₅	- 	↑	168-169	↑
13	↑	↑	CH ₃	- 	↑	110-112	↑
14	-CH ₃	- 	↑	- 	↑	168-170	↑

※1 アセトン溶液中でのクロランNとの反応による発色色相

参考例1：本例のキサンテン色原体を用いた感圧複写紙を実施例-2で得た。3-ジ-*n*-ブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニル)アミノ-9-(2'-メチルフエニルカルボキサミド)フェニルキサンテンを、3重量%溶解したフェニルキシリルエタン 100部をPH4.5に調節したエチレン無水マレイン酸共重合体の3%水溶液 200部に、平均粒径が3 μ となるまで乳化分散し、更に、メチル化メチロールメラミン(サイメル® 350...三井サイアミッド社) 20部を加えて、60℃で2時間縮合させ、In-Situ法メラミンホルムアルデヒド樹脂膜によるマイクロカプセルを得た。

このマイクロカプセル液 50部に、小麦粉澱粉粒子(平均粒子径18 μ) 8部 20%の煮た澱粉水溶液 3部を混合したものを、上質紙上に、乾燥塗布量が5g/m²となるようにメイヤバーで塗布乾燥し、感圧複写紙用上用紙を得た。別に用意された 2,5-ジエトキシカルボニル-3,6-ジ-*p*-トリルスルホニル-1,4-ベンゾキノンを顔色剤とする感圧複写紙用下用紙(塗布量5g/m² 乾

-14-

重量組成(乾燥)

色原体	2
顔色剤	5
ステアリン酸アミド	5
ステアリン酸亜鉛	5
炭酸カルシウム	63
ポリビニルアルコール	20
合計	100

該水性塗料を上質紙上に乾燥塗布量が6g/m²となるように塗布乾燥し感熱記録紙を得た。

この感熱記録紙に抵抗値 100 オームの厚膜プリンターサーマルヘッドを用い、印加電圧 20V、パルス幅 1.4 ミリ秒の電圧印加条件で発色させ、赤色の発色像を得た。この発色像は安定で、油脂や可塑剤との接触によつても変色をおこすことはなかつた。

参考例3：本発明のキサンテン色原体を用いたプリント回路形成用ドライフィルムレジストの例

- 1) トルエンを 50%含有するアクリル樹脂 100重量部、(商品名アルマテックスL-1044

線型分組成、炭酸カルシウム 85%、SBRラテックス 6%、煮た澱粉バインダー 6%、顔色剤 3%)の塗布面と対向させタイプライターで打圧発色させたところ深緑色の発色像が得られた。この発色像は極性溶剤との接触でもまったく消色することなく、耐光性もすぐれていた。

参考例2：本発明のキサンテン誘導体を用いた感熱記録紙

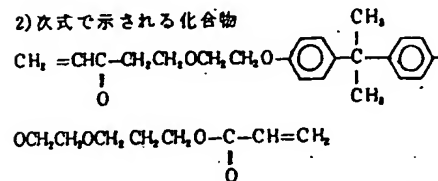
実施例-1で得た 3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチル-9-(2'-メチルフエニルカルボキサミド)-フェニルキサンテン 10部、10%ポリビニルアルコール水溶液(クラレ、ポバール#117) 20部および水 20部と共にサンドグラインディングミルで微粒化して色原体分散液を得た(A液)。別に2,5-ジベンゾイル-1,4-ベンゾキノンを 10gを前記色素と同様の組成で微粒化し顔色剤、分散液を得た(B液)。

A液およびB液、更に別途分散処理した成分を混合し、次の組成の水性塗液を作成し

-15-

... 三井東圧化学製)

2) 次式で示される化合物



50重量部(商品名BP4EA... 共栄社油脂製)

3) 光増感剤

(A) 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(商品名ダロキユア1173...メルク社製) 1重量部

(B) *p*-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノン 2重量部

4) 実施例-12で得た 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アミノ-9-(2'-エチルフエニルカルボキサミド)フェニルキサンテン、1重量部およびトルエン 50gを紫外線を遮断した室内で混合溶解して無色透明な溶液とした。厚さ 25 μ のポリエステルフィルム上にパーコーターで塗布したのち130℃の乾燥器内で10分間乾燥

した。乾燥後常法に従い、厚み 15 μ のポリエチレンフィルム（保護層）に密着させて、三層構造のドライフィルムレジストを作成した。この時点でフォトレジスト層は無色透明であつた。

該ドライフィルム保護層を剥離しながらガラスクロスエポキシ銅張積層板の清浄銅面に加熱ラミネートしたのち室温迄冷却した。

銅層フォトマスクを上部に密着させ、超高压水銀灯（オーク製作所製、3KW×1灯）を用いて、200mj×15secの露光条件で露光させたところフォトマスクの透明部分は濃い深緑色に着色硬化し、不透明部分は未硬化未着色のままであり、露光部と未露光部のパターン確認は極めて明りようであつた。これを常法に従い、1,1,1-トリクロロエタンでスプレー現象したところ未露光部は完全に除去されて、銅面が露出し、露光硬化部は深緑色のパターンが残存した。

特許出願人

三井東圧化学株式会社

roh_id	roh_art	roh_pnr	roh_code	inci	_110_usboaa
5	KONSERV	00737-900	KONPAR	M Methylpara	0.2
6	KONSERV	00739-900	KONPAR	F Propylpara	0.1
8	EMULGAT	00135-900	MOLDAU	Glyceryl St	2.6
20	WASSER	04034-900	WASSER	` Aqua	45.7757
41	WIRKSTO	10597-900	WIRKSTO	Tocopheryl	0.5
50	VERDICKE	00137-900	CETANOL	Cetearyl Al	2.5
64	EMULGAT	10595-900	EMULGAT	PEG-40 St	0.8
81	KOMPLEX	00285-700	ETA-LOES	Trisodium I	1
90	ANTIOXID	00124-900	JONOL	BHT	0.05
101	LISCHUTZ	00695-900	LISCHU	GI Ethylhexyl	5
111	KONSERV	01376-900	PHENOXE	Phenoxyetl	0.4
117	SILIKON	10481-900	MAIN	Cyclomethi	4
168	LISCHUTZ	02161-900	STABILISA	Benzophen	3.5
213	OELKOMP	11431-900	SOLVIN	C12-15 Alk	3
283	WIRKSTO	11570-900	PANTHER	Panthenol	1.4
293	LISCHUTZ	01164-900	SOLEX 23	Phenylben;	2
386	MOISTURI	01247-900	GLYCERIN	Glycerin	8.6933
387	BASE	02285-900	NATRONL	Aqua + So	0.7
476	ALKOHOL	00398-900	ETHANOL	Alcohol De	2
506	NATIVE	12008-900	PERLE 15	Cera Alba	1
807	VERDICKE	12017-900	PAS 80	Carbomer	0.1
1326	OELKOMP	12189-900	SPREITER	Ethylhexyl	2
2638	WIRKSTO	12782-900	ANTIOX Q	Ubiquinone	0.001
2794	VERDICKE	96141-900	CARADIC	Chondrus (0.1
3111	VITAMIN	12084-900	NA-ASCO	Sodium As	0.05
3929	OELKOMP	96109-900	COMITOL	Cocoglycei	3
4301	VERDICKE	96106-900	TAPOCA	Tapioca St	3
4870	PARFUEM	07777-901	PARFUEM	Parfum	0.3
5999	KONSERV	13139-900	KONKABE	Butylene G	0.18
6991	NATIVE	96142-900	KAWA 624	Hydrogena	1.5
7967	LOESVERI	96055-900	LOLO	Methylprop	4
8157	WIRKSTO	96099-900	CREATIN	Creatine	0.5
9268	WIRKSTO	96119-900	KREATINII	1-Methylhy	0.05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.